

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-118642

(43)Date of publication of application : 06.05.1997

(51)Int.Cl. C07C 39/12
B01J 27/02
C07C 37/11
C07C 37/64
// C07B 61/00

(21)Application number : 08-231496	(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD
(22)Date of filing : 13.08.1996	(72)Inventor : KOMATSU SHINICHI KOBORI YOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 07234752 Priority date : 21.08.1995 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF 2,3,6,7,10,11-HEXAHYDROXYTRIPHENYLENE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound useful as a raw material for a mesogen of a discotic liquid crystal, a leuco dye or a semiconductor in high yield.

SOLUTION: Catechol is initially reacted with a transition metallic compound [e.g. iron(III) chloride] to provide a reactional mixture containing 2,3,6,7,10,11- hexahydroxytriphenylene (hereinafter referred to as HHTP) and a transition metallic complex of the HHTP and/or a quinone substance. The reducing treatment of the resultant reactional mixture is then carried out to afford the HHTP which is the objective compound. The amount of the transition metallic compound used for the reaction is preferably 2.0-3.2mol based on 1mol catechol expressed in terms of an anhydride. The reaction is preferably conducted by adding 0.01-10.0mol oxidizing agent such as oxygen based on 1mol catechol thereto.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-118642

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 7 C 39/12		9155-4H	C 0 7 C 39/12	
B 0 1 J 27/02			B 0 1 J 27/02	X
C 0 7 C 37/11		9155-4H	C 0 7 C 37/11	
37/64		9155-4H	37/64	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平3-231496

(22) 出願日 平成8年(1996)8月13日

(31) 優先権主張番号 特願平7-234752

(32) 優先日 平7(1995)8月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 小松 伸一

横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 小堀 良浩

横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 岡澤 英世 (外1名)

(54) 【発明の名称】 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造法

(57) 【要約】

【課題】 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造法の提供。

【解決手段】 カテコールと遷移金属化合物とを反応させて2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンと、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの遷移金属錯体および/またはキノン体を含む反応混合物を生成させ、この反応混合物を還元処理する。

(2)

特開平9-118642

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの遷移金属錯体および/またはキノン体を還元処理することを特徴とする2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造法。

【請求項2】 カテコールと遷移金属化合物とを反応させて2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンと、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの遷移金属錯体および/またはキノン体を含有する反応混合物を生成させ、この反応混合物を還元処理することを特徴とする2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造法。

【請求項3】 カテコールと遷移金属化合物とを反応させることを特徴とする2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレンの製造法。

【請求項4】 前記の遷移金属化合物が、塩化鉄(III)である請求項2または3記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、ディスプレイ液晶のメソゲン（Synthesis, 477, 1994; Liq. Cryst. 15, 851, 1993; J. Mater. Chem., 1261, 1992）、ロイコ染料（J. Chem. Soc. (C), 1397, 1971）、半導体（J. Electroanal. Chem., 169, 325, 1984; Synthetic Metals, 19, 697, 1987）等の原料として有用な2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン（以下、HHTPと略記する）の新規な製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】HHTPの製造法としては、1, 2-ジアルコキシベンゼンを出発原料に使用して、無水塩化鉄(III)の存在下（Synthesis, 477, 1994; Liq. Cryst. 15, 851, 1993）あるいはp-クロロアニリンの存在下（J. Chem. Soc. (C), 1397, 1971）に酸化的カップリングを行わせることで、三置体である2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアルコキシトリフェニレンを生成させ、次いでこの生成物を三臭化ホウ素又は臭化水素等の存在下に脱アルキル化する方法が知られている。しかし、この従来法に於ける酸化的カップリング反応は、硫酸などの酸性成分と大量の溶媒を必要とするばかりでなく、p-クロロアニリンを用いる方法では、HHTPと副生成物との分離に極めて多大な労力がかかる欠点があった。尚、Synthesis, 477, 1994には、無水塩化鉄(III)とその9.5倍モル以上の硫酸とを反応させて硫酸鉄(III)の硫酸溶液を調製し、この溶液とカテコールを反応させることにより、HHTPの鉄(II)錯体を得る旨が報告されているが、現在のところ、この錯体からHHTPを純粋な形で単離できていない。

【0003】

2

【発明が解決しようとする課題】本発明は、HHTPの製造原料に従来使用されて来たジアルコキシベンゼンを、カテコールに代替させることで、ジアルコキシベンゼンを使用した場合に必須であった脱アルキル化工程を不要ならしめ、かつ従来よりも高収率でHHTPを製造できる方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明に係るHHTPの製造法は、カテコールと遷移金属化合物を反応させて、HHTPと、HHTPの遷移金属錯体および/またはキノン体を含有する反応混合物をまず生成させ、次いで、この反応混合物を、HHTPの共存下に、還元処理してHHTPの遷移金属錯体および/またはキノン体をHHTPに転化させ、しかる後、還元処理を施した反応混合物からHHTPを回収することを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の第1工程は、二価のフェノールであるカテコールと、遷移金属化合物とを反応させる工程であって、遷移金属化合物としては、例えば、鉄、銅、マンガン、コバルト、バナジウム、タリウム、チタン、モリブデンなどのハロゲン化物、シアン化物、硫酸化物、窒素酸化物、酸化物、キレート化物などが使用できるが、好ましくは鉄のハロゲン化物、シアン化物、硫酸化物、窒素酸化物、酸化物、キレート化物が使用される。なかでも、無水塩化鉄(III)および塩化鉄(III)の水和物が好ましく、塩化鉄(III)の水和物には、2.0水和物、2.5水和物、3.5水和物および6水和物が包含される。上記遷移金属化合物の使用量は、無水物換算でカテコール1モルあたり、通常0.01～20モルの範囲で、好ましくは1～5モル、さらに好ましくは1.5～3.5モル、最も好ましくは2.0～3.2モルの範囲で選ばれる。遷移金属化合物を無水物換算でカテコール1モル当たり0.01～2モルの範囲で使用する場合、酸化剤を併用することが望ましい。酸化剤としては、酸素、塩素、塩化銅(II)などが使用可能であって、その使用量はカテコール1モル当たり通常0.01～10.0モル程度である。尚、塩化銅(II)を使用する場合の酸化剤の使用量は、無水物換算の量である。カテコールと遷移金属化合物との反応は、特別な反応溶媒を使用しなくても進行させることができる。例えば、遷移金属化合物として塩化鉄(III)の水和物を使用した場合、特に6水和物を使用した場合には、反応温度をその水和物の融点以上に設定するか、あるいは機械的攪拌または超音波の照射により、カテコールと上記水和物との接触を促進させて反応熱により水和物を融解させる方法を採用すれば、必ずしも反応溶媒を必要としない。しかしながら、カテコールは室温で固体（融点104～105℃）であり、塩化鉄(III)も室温で固体であるので（無水物の融点317℃、6水和物の融点37.5℃）、反応溶媒の使用はカテコールと塩化鉄(III)と

(3)

特開平9-118642

3

の反応を均一系で進行させるうえで望ましい。反応溶媒としては、カテコールおよび遷移金属化合物を溶解できる溶媒であれば何れも使用可能である。具体的には、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどケトン類、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの極性溶媒、テトラヒドロフラン、エチルエーテルなどの含酸素有機溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンなどのハロゲン系有機溶媒、およびこれらの混合溶媒が使用可能であり、特に水が好ましい。反応溶媒を使用する目的は、上記した通り、カテコールと遷移金属化合物との反応を均一系で進行させることにあるので、反応溶媒の最小必要量は、反応に供するカテコールおよび遷移金属化合物を完全に溶解させるに足りる量である。従って、反応溶媒を使用する場合にあっては、上記の最小必要量以上を下限として任意に溶媒使用量を選ぶことができるが、上記最小必要量の2容置倍程度が、一般に溶媒使用量の上限である。カテコールと遷移金属化合物、特に塩化鉄(III)との反応には、触媒を必ずしも必要としないが、触媒を使用して反応を促進させることもできる。使用可能な触媒としては、硫酸、リン酸、硝酸、トリフルオロ酢酸、BF₃・O(C₂H₅)₂のような酸性物質、アセチルアセトンのようなキレート剤、テトラブチルアンモニウムブロミドのような相間移動触媒を挙げることができる。これら触媒の使用量は、遷移金属化合物1モル(無水物換算)当たり、通常0.5モル以下、好ましくは0.00001~0.3モル、さらに好ましくは0.0005~0.05モル、最も好ましくは0.005~0.02モルの範囲にある。触媒量が多すぎる場合は、カテコールの四置化、五置化、六置化のような多置化反応が起こり、収率低下を招く恐れがある。また、触媒として硫酸、リン酸、硝酸などの酸を0.5モルを超える量で用いると、カテコールのスルホン化、ホスホン化、ニトロ化などの反応を併発する恐れがある。カテコールと遷移金属化合物との反応は、常圧下で温度-30~120℃の範囲で進行させることができるが、通常は0~100℃、好ましくは20~80℃、より好ましくは30~60℃の範囲で行われ、反応時間は0.01~100時間、好ましくは0.1~50時間、より好ましくは0.1~25時間の範囲で選ばれる。本発明の第1工程で得られる反応混合物は、通常、反応生成物としてHHTP、HHTPの遷移金属錯体、HHTPのキノン体、HHTPとHHTPのキノン体との錯体であるキンヒドロ、さらにカテコールの四置体であるオクタヒドロキシジベンゾナフタセンを含有する外、未反応の遷移金属化合物およびカテコール、反応溶媒、触媒などを含有する。ここで、HHTPのキノン体とは、HHTPの水酸基の一部又は全部が酸化されたキノン構造を有する誘導体を意味する。

【0006】本発明の第2工程は上記の反応混合物に遷

4

元処理を施し、これに含まれるHHTPの遷移金属錯体および/またはキノン体をHHTPに還元する工程である。この還元処理に際しては、反応混合物中にHHTP、HHTPとHHTPのキノン体との錯体であるキンヒドロ、オクタヒドロキシジベンゾナフタセン(カテコールの四置体)、反応溶媒、触媒などを含まれていて差し支えない。しかし、未反応の遷移金属化合物が反応混合物中に残存する場合には、HHTPの遷移金属錯体および/またはキノン体の還元が悪影響を及ぼすので、これを予め除去しておくことが好ましい。未反応遷移金属化合物の除去は、水または塩酸水溶液を反応混合物に混合して、これに未反応遷移金属化合物を溶解させて遠隔する方法で行うことができる。反応混合物に水溶性の触媒が共存する場合は、この操作で当該触媒も同時に除去される。水または塩酸水溶液の使用量は、容積基準で反応混合物の1~20倍、好ましくは2~10倍、さらに好ましくは3~5倍の範囲で選ばれる。塩酸水溶液の濃度は、通常、0.1~12規定、好ましくは1~6規定、さらに好ましくは2~4規定が選ばれる。尚、第1工程の反応溶媒として、水と混和しない有機溶媒を使用した場合には、前記の遠隔操作に先立ち、これを相分離させて反応混合物から除去しておくことが好ましい。本発明の還元処理には、亜鉛、マグネシウム、アルミニウムなどの金属、ハイドロサルファイトナトリウム、硫化水素、二酸化硫黄、塩化スズ(II)、水素、ギ酸、アスコルビン酸などが還元剤として使用可能であり、なかでも亜鉛、マグネシウム、ハイドロサルファイトナトリウムが好ましく、亜鉛およびハイドロサルファイトナトリウムが特に好ましい。還元剤の使用量は、第1工程で得られた反応混合物100g当たり通常12モル以内、好ましくは0.1~10モル、さらに好ましくは0.5~5モル、最も好ましくは1.0~5モルの範囲である。還元剤の効果を高めるために、ピリジン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどで例示される3級アミンを、還元処理系内に共存させることもでき、その場合の3級アミンの使用量は、還元剤1モル当たり通常5モル以内、好ましくは0.25~3モル、さらに好ましくは0.4~2モル、最も好ましくは0.5~1.5モルの範囲である。本発明の還元処理は無溶媒でも進行させることができる。しかし、一般的には、本発明の還元処理を阻害せず、しかも目的生成物であるHHTPが溶解可能な溶媒を使用するのが通例であって、その場合の反応溶媒としては、例えば、水、グリセリン、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸、ギ酸等のカルボン酸類、アセトニトリル等の極性溶媒及びこれらの混合物が使用できる。なかでも、水、エタノール、酢酸水溶液、稀塩酸、水酸化ナトリウム水溶液が好ましく、特に水が好ましい。還元処

(4)

特開平9-118642

5

理は常圧下で行うのが通常であって、反応温度には0～100℃の範囲が採用可能であるが、通常は20～30℃の範囲が採用され、反応時間は0.1分以上、好ましくは20分～24時間の範囲にある。反応終了後は、反応混合物をそのまま冷却しHHTPを析出させる。反応混合物中に不溶物が存在する場合には、例えば、熱濾過を行って不溶物を取り除いた後、冷却してHHTPを析出させる。析出したHHTPを濾過などの方法により回収し、これを無水酢酸、アセトンまたはメタノールなどで洗浄することにより、高純度なHHTPを製造することができる。本発明の第2工程である還元処理は、第1工程から得られる反応混合物を対象として第1工程で生成されたHHTPの共存下に、HHTPの遷移金属錯体および/またはキノン体を還元しているが、これはHHTPの存在が本発明の還元処理の条件であることを意味しない。従って、例えば、第1工程で得た反応混合物を塩酸水溶液と混合し、生じた沈殿物を濾別して水洗し、次いでその沈殿物のメタノール可溶分を採取し、そのメタノール溶液に水を投入し、生じた沈殿物を濾別することによってHHTPのみを単離し、HHTPを単離した残りの沈殿物（この沈殿物中には、HHTPの遷移金属錯体とHHTPのキノン体が含まれる）に本発明の還元処理を施してHHTPを取得することができる。また、本発明の還元処理によれば、HHTPの遷移金属錯体および/またはキノン体が如何なる方法で製造されたかを問わず、これをHHTPに還元することができるので、例えば、硫酸鉄(III)の硫酸溶液とカテコールとを反応させて得られる反応混合物に、本発明の還元処理を施してHHTPを製造することもできる。

【0007】

【実施例】以下実施例を示して本発明をさらに詳しく説明するが、これら実施例は本発明を限定するものではない。各実施例で得られたHHTPの純度測定は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で行った（カラム：DuPont社製のZorvax QDS 4.6×250mm、移動相：CH₃CN/H₂O/H₂PO₄=60/40/0.1、流速：1.0ml/分、保持時間：2.4分）。また、構造確認は、実施例で得たHHTPを水-メタノールから再結晶させて針状結晶を取得し、これと、1,2-ジメトキシベンゼンから2段階で合成したHHTPとを対比することで行った。両者のHPLCの保持時間とNMRスペクトルは、完全に一致した[¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) : δ 4.85 (s, OH), 7.74 (s, Ar) ppm; ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) : δ 107.85, 121.92, 145.30 ppm]。

実施例1

カテコール5.5g (0.05モル)と塩化鉄(III) 6水和物27.0g (塩化鉄(III)として0.1モル、水として0.6モル)の混合物を、50℃に加熱し7時間

6

攪拌した。得られた反応混合物を3規定の塩酸水溶液100mlに投入し、沈澱を濾別して水洗した。この沈澱物をメタノールに溶かし、不溶分を濾別した後、濾液に水を投じて生ずる沈澱を濾別、乾燥して2.6gのHHTPを得た。収率46%、純度98.5%。

実施例2

カテコール5.5gと、塩化鉄(III) 6水和物27.0gとの混合物を、40℃に加熱し7時間攪拌した。得られた反応混合物を3規定の塩酸水溶液100mlに投入し、沈澱を濾別して水洗した。この沈澱物を10重量%のヒドロサルファイトナトリウム水溶液で、沈澱物が灰色になるまで洗浄後、再び水洗して減圧乾燥し、4.1gのHHTPを得た。収率76%、純度91.0%。

実施例3

カテコール5.5gと、塩化鉄(III) 6水和物27.0gとの混合物を、50℃に加熱し7時間攪拌した。得られた反応混合物を3規定の塩酸水溶液100mlに投入し、沈澱を濾別して水洗した。この沈澱物を実施例2と同様な方法で後処理し、3.7gのHHTPを得た。収率69%、純度92.1%。

実施例4

カテコール5.5gと、塩化鉄(III) 6水和物27.0gとの混合物を、70℃に加熱し7時間攪拌した。得られた反応混合物を3規定の塩酸水溶液100mlに投入し、沈澱を濾別して水洗した。この沈澱物を実施例2と同様な方法で後処理し、2.4gのHHTPを得た。収率45%、純度70.0%。

実施例5

カテコール5.5gと、塩化鉄(III) 6水和物27.0gと、濃硫酸0.49gとの混合物を、50℃に加熱し4時間攪拌した。得られた反応混合物を3規定の塩酸水溶液100mlに投入し、沈澱を濾別して水洗した。この沈澱物を実施例2と同様な方法で後処理し、3.5gのHHTPを得た。収率65%、純度92.0%。

実施例6

無水塩化鉄(III) 32.4g (0.2モル)に、水冷下で、水21.6g (1.2モル)をゆっくり滴下した。塩化鉄(III)水溶液が室温まで冷却してから、これにカテコール11.1g (0.1モル)を加え、50℃で7時間攪拌した。得られた反応混合物を3規定の塩酸水溶液100mlに投入し、沈澱を濾別して水洗した。この沈澱物を実施例2と同様な方法で後処理し、6.2gのHHTPを得た。収率57%、純度94.2%。

実施例7

カテコール11.0gと、塩化鉄(III) 6水和物10.8g (塩化鉄(III)として0.04モル、水として0.24モル)と、水5ml (0.28モル)との混合物を50℃に加熱し、24時間酸素を吹き込みながら攪拌した。得られた反応混合物を3規定の塩酸水溶液100mlに投入し、沈澱を濾別して水洗した。この沈澱物を実

(5)

特開平9-118642

7

実施例2と同様な方法で後処理し、1.5gのHHTPを得た。収率14%、純度92.0%。

実施例8

カテコール11.0gと、塩化鉄(III)6水和物10.8gと、水5mlと、塩化銅(II)2水和物6.8g(0.04モル)との混合物を50℃に加熱し、24時間酸素を吹き込みながら攪拌した。得られた反応混合物を3規定の塩酸水溶液100mlに投入し、沈殿を遠別して水洗した。この沈殿物を実施例2と同様な方法で後処理し、2.8gのHHTPを得た。収率26%、純度91.9%。

比較例1

0℃に冷却した70容置%硫酸500ml(7.1モル)に、無水塩化鉄(III)120g(0.74モル)を少量ずつ加えて硫酸鉄(III)の硫酸水溶液を調製し、この溶液に塩化鉄(III)の存在が認められないことを確認した。この硫酸鉄(III)の硫酸水溶液にカテコール25.3g(0.23モル)を少量ずつ添加し、25℃で24時間攪拌した。反応の初期段階では緑色であった溶液は、反応の進行と共に濃紺色に変色した。反応後、反応混合物をクラッシュアイスに投入し、沈殿物をフィルターで遠別して水洗した。水洗後、この沈殿物をトルエンに分散させ、共沸によって水分を除去した。こうして得られた反応生成物中には、HHTPは全く存在せず、HHTPの鉄錯体が160質量%(収量40.0g)含まれていた。

実施例9

比較例1で得られた沈殿物を、10重量%のヒドロサルファイトナトリウム水溶液で、沈殿物が灰色になるまで洗浄後、再び水洗して減圧乾燥し、19.1gのHHTPを得た。収率77%、純度80.0%。

実施例10

比較例1で得られたHHTP鉄錯体10gを、2.4規定の塩酸100mlに懸濁させて加熱した。そこに塩化第1スズ100gを加えると、懸濁物は灰褐色になった。これに濃塩酸250mlを加えて冷却し、懸濁物を遠隔した。得られた遠隔物をメタノール抽出して乾燥することにより、2gのHHTPを得た。純度91.0%。

実施例11

比較例1で得られたHHTP鉄錯体10gを、酢酸100ml及び12規定塩酸100mlの混合液に懸濁させ、加熱した。そこに亜鉛末1gを加えると水素が発生したが、HHTP鉄錯体の色は殆ど変化しなかった。冷却後、1規定の塩酸に投入して遠隔した。遠隔物をメタノール抽出して乾燥することにより、82mgのHHTPを得た。純度89.0%。

実施例12

無水塩化鉄(III)16.2g(0.1モル)に、メタノール19.2g(0.6モル)を水冷下に加えると塩

8

化水素が発生し、均一な溶液になった。そこにカテコール5.5g(0.05モル)を添加し、室温下で12時間攪拌して反応混合物を得た。この反応混合物を3規定の塩酸水溶液100mlに投入し、沈殿を遠別して水洗した。得られた沈殿物を実施例2と同様に、10重量%のヒドロサルファイトナトリウム水溶液で処理した。HPLCで求めたHHTPの収率は8.4%であった。なお、HHTPの外に、構造不明な多量の副生成物のピークが2本観察された。

実施例13

無水塩化鉄(III)16.2g(0.1モル)に、塩化メチレン50.96g(0.6モル)を室温下で添加すると、スラリー状の溶液となった。そこにカテコール5.5g(0.05モル)を添加すると、激しく塩化水素が発生し、系は固化した。室温下で12時間放置した後、固体を3規定の塩酸水溶液100mlに投入し、沈殿を遠別して水洗した。得られた沈殿物を実施例2と同様に、10重量%のヒドロサルファイトナトリウム水溶液で処理した。HPLCで求めたHHTPの収率は13.8%であった。なお、HHTPの外に、構造不明な多量の副生成物のピークが1本観察された。

実施例14

無水塩化鉄(III)16.2g(0.1モル)に、ジメチルホルムアミド43.9g(0.6モル)を水冷下に添加すると、気体が激しく発生し、均一な溶液となった。そこにカテコール5.5g(0.05モル)を添加し、50℃に加熱し、12時間攪拌して反応混合物を得た。しかる後、このものを3規定の塩酸水溶液100mlに投入し、沈殿物を遠別して水洗した。得られた沈殿物を実施例2と同様に、10重量%のヒドロサルファイトナトリウム水溶液で処理し、200mgのHHTP(純度20%)を得た。

実施例15

銅(II)アセチルアセトナト1.31g(5.0ミリモル)を2規定塩酸水溶液120mlに溶解させた後、カテコール11.0g(100ミリモル)をこれに投入し、70℃に加熱した。次いでこの加熱溶液に、30%過酸化水素25mlを75mlの蒸留水で希釈した希釈液をゆっくり滴下し、滴下終了後、3時間反応させた。しかる後、液中に生じた沈殿物を遠別して乾燥し、HHTPの銅錯体を含有する反応生成物10.1gを得た。上記の反応生成物を10重量%のヒドロサルファイトナトリウム水溶液で還元処理した。還元処理した生成物を水洗し、減圧乾燥すると200mgのHHTP(純度90%)が得られた。

実施例16

マンガン(II)アセチルアセトナト1.76g(5.0ミリモル)を2規定塩酸水溶液120mlに溶解させた後、カテコール11.0g(100ミリモル)をこれに投入し、70℃に加熱した。次いでこの加熱溶液に、3

(5)

特開平9-118642

9

0%過酸化水素25mlを75mlの蒸留水で希釈した希釈液をゆっくり滴下し、滴下終了後、3時間反応させた。しかる後、液中に生じた沈殿物を濾別して乾燥し、HHTPのマンガン錯体を含む反応生成物6.6g

10

を得た。上記の反応生成物を実施例15と同様に還元処理した。還元処理した生成物を水洗し、減圧乾燥すると60mgのHHTP（純度91%）が得られた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.